

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 116.382

Classification internationale :

N° 1.535.033

C 21 b



Procédé de réduction du minerai de fer.

Société dite : ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 31 juillet 1967, à 16<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 24 juin 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 31 du 2 août 1968.)

La présente invention concerne la production du fer métallique par réduction directe du minerai de fer particulaire dans un procédé dans lequel le minerai est fluidisé sous forme d'une série de lits séparés et est réduit par contact avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène et des mélanges de ceux-ci avec d'autres gaz. Plus particulièrement, l'invention concerne un tel procédé dans lequel on injecte directement l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène dans un lit intermédiaire de la série et le brûle avec un combustible carboné pour former principalement de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et de l'eau.

Les procédés de production du fer par réduction directe d'un minerai de fer qui consiste essentiellement en des oxydes de fer contenant de l'oxyde ferrique ou des mélanges d'oxyde ferrique et d'autres oxydes de fer, sont bien connus. Dans ces procédés, le minerai est traité dans un ou plusieurs réacteurs verticaux, dans lesquels sont contenus des lits fluidisés, par des gaz ascendants à des températures généralement comprises entre 649 °C et une température située juste au-dessous de la température de frittage du minerai, c'est-à-dire d'environ 871 à 982 °C pour la plupart des minerais. On prévoit en général plusieurs lits qui sont étagés ou avancés en série les uns au-dessous des autres, pour former des zones de réduction séparées, et qui fonctionnent à des températures élevées ou identiques ou différentes.

Il est courant de prévoir un contact à contre-courant entre les gaz et le minerai, par exemple d'introduire du minerai de fer oxydé dans l'étage supérieur d'un réacteur et de faire couler le minerai vers le bas, d'un lit fluidisé à un lit suivant, tout en mettant les lits individuels consécutivement en contact avec un courant ascendant de gaz réducteur introduit ou injecté directement dans le dernier étage du réacteur. L'état d'oxydation du minerai dans chaque lit successif de la série diminue progressivement, tandis qu'une partie au moins du

gaz réducteur est simultanément oxydée. Ainsi, dans les gaz chauds, par exemple, une partie de l'oxyde de carbone du gaz est oxydée en anhydride carbonique et l'hydrogène est oxydé en eau. En plusieurs stades, le minerai est réduit, par exemple, de l'oxyde ferrique en oxyde magnétique du fer (ou un mélange s'approchant de cette composition d'oxyde), l'oxyde magnétique du fer (c'est-à-dire la magnétite) est réduit en oxyde ferreux et l'oxyde ferreux est réduit sensiblement en oxyde métallique. On peut échelonner ces réactions de façon que chacune d'elles puisse être elle-même encore subdivisée ou réalisée dans un ou plusieurs stades du processus d'ensemble. D'une façon générale, au moins dans un stade de réduction finale de l'oxyde ferreux à partir duquel on extrait le fer, le fer métallique produit comprend environ 80 à 95 % de fer métallique.

Le fer réduit qui est le produit extrait du dernier étage du réacteur peut être fondu ou aggloméré pour former des briquettes. On peut introduire de la chaux, des oxydes de métaux alcalino-terreux par exemple des oxydes de calcium et de magnésium (magnésie) dans les lits fluidisés du procédé de façon qu'ils apparaissent dans le fer réduit au moment du tassement. Lorsqu'on le réalise, le produit final peut contenir de 0,1 à 5 % environ de ces matières par rapport au poids du produit qui est le fer réduit. En tout cas, le produit particulaire chaud provenant du dernier stade est introduit par exemple dans une colonne montante et, pendant qu'il est en contact avec l'atmosphère de gaz réducteur, il est transféré dans une trémie. A partir de la trémie, le produit particulaire est tassé, par exemple il est admis dans la zone de serrage d'une paire de rouleaux par l'intermédiaire d'un dispositif à vis transporteuse et tassé, et aggloméré à une température comprise entre 746 et 777 °C environ. D'une façon générale, la presse forme des briquettes en série. Elles peuvent être triées, refroidies et encore traitées

8 210539 7

1

si on le désire, puis empilées pour être emmagasinées ou utilisées.

La plupart des procédés de réduction d'un minerai de fer fluidisé utilise un gaz engendré à l'extérieur, c'est-à-dire des mélanges gazeux comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ou des mélanges de ceux-ci et d'autres gaz qui sont à injecter pendant qu'ils sont chauds dans l'étage inférieur du réacteur. Ces mélanges gazeux (comprenant une certaine quantité d'hydrocarbures qui n'ont pas réagi) sont généralement formés à l'extérieur du réacteur par oxydation partielle d'hydrocarbures ou par des réactions de transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz. Dans d'autres procédés, des hydrocarbures inchangés ont été injectés directement dans les procédés, par exemple dans un étage de réduction de l'oxyde ferreux, pour engendrer une partie du gaz réducteur *in situ*. Ces procédés, appelés d'une façon générale procédés à injection directe ou partielle, se sont avérés peu pratiques dans une large mesure principalement en raison des difficultés associées à la génération d'une chaleur suffisante pour les réactions.

Il serait très souhaitable de trouver un procédé dans lequel le pouvoir réducteur du gaz est entièrement utilisé pour réduire le minerai de fer en une seule passe à travers le réacteur. Toutefois, des procédés à une seule passe sont extrêmement coûteux, en ce sens que les gaz réducteurs, suivant les minerais particuliers en cours de réduction, sont utilisés d'une façon inefficace et qu'il en résulterait un gaspillage important de la capacité de production des gaz réducteurs, si les gaz étaient sacrifiés après une seule passe. Ceci augmente considérablement le prix du gaz réducteur en rendant le procédé peu économique.

Les frais de génération des gaz réducteurs constituent un facteur important du prix du gaz. Les générateurs de gaz séparés dans lesquels des combustibles hydrocarbonés sont partiellement oxydés avec un gaz contenant de l'oxygène, par exemple l'oxygène, l'eau, ou la vapeur d'eau, avec ou sans catalyseur, bien qu'ils produisent un gaz de synthèse utilisable, sont coûteux et le prix des générateurs augmente le prix du gaz. Egalement, les gaz effluents de cette zone doivent être normalement refroidis pour condenser et éliminer l'eau et l'anhydride carbonique et doivent être ensuite réchauffés avant de pouvoir les utiliser pour réduire le minerai de fer. Les réactifs utilisés pour préparer des gaz réducteurs, par exemple l'oxygène pur, sont assez dangereux à manipuler et sont coûteux. L'utilisation de l'hydrogène pur comme gaz réducteur augmente le prix du gaz réducteur. Une autre difficulté pour obtenir un mode efficace et économique de réduction directe du minerai de fer implique le moyen d'application de la

chaleur nécessaire pour conduire les réactions de réduction. La réaction de réduction avec l'oxyde de carbone est légèrement exothermique si l'on utilise de l'oxyde de carbone pur; cependant le prix élevé de l'oxyde de carbone pur rend l'avantage de cette particularité peu économique. D'autre part, la réaction de réduction utilisant l'hydrogène comme agent réducteur est fortement endothermique et de grandes quantités de chaleur sont nécessaires pour effectuer cette réduction. Normalement, on transige en utilisant un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène pour effectuer la réduction et on applique la quantité manquante d'énergie thermique nécessaire. Toutefois, l'utilisation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans un procédé à une seule passe rendrait encore le prix du gaz de synthèse trop élevé.

Tous les essais pour recycler un gaz de synthèse contenant de grandes quantités d'oxyde de carbone sont restés sans succès. La demanderesse a trouvé que des gaz contenant de grandes quantités d'oxyde de carbone réagissent fortement en présence de métaux catalytiques, en particulier des surfaces de métaux ferreux comme le fer, pour déposer du carbone à des températures comprises entre 482 et 649 °C. La réaction ainsi obtenue dans laquelle on utilise l'oxyde de carbone et l'hydrogène pour réduire le minerai de fer est effectuée normalement à des températures comprises entre 649 et 871 °C. Afin de recycler ces gaz résiduels, il est nécessaire de les refroidir sensiblement à la température ambiante et de débarrasser ces gaz de l'anhydride carbonique et de l'eau produits par suite de la réaction de réduction et de les recomprimer ensuite et de chauffer ces gaz pour les ramener à la base de réacteur. Les problèmes posés par le dépôt de carbone existent aussi bien au cours du refroidissement qu'au cours du chauffage du gaz. Le dépôt de carbone entre 482 et 649 °C à partir de gaz contenant de grandes quantités d'oxyde de carbone a provoqué le colmatage et la défaillance des équipements de chauffage, des pompes et des conduites de transfert classiques. Certaines formes de carbone engendrées au cours des réactions avec les surfaces de métaux ferreux ont également posé d'importants problèmes de corrosion. A cause de la différence de pression entre le fond du réacteur et sa partie supérieure, les gaz effluents provenant du sommet du réacteur doivent être comprimés de façon à pouvoir les introduire dans le fond du réacteur. Pour enlever efficacement l'eau et l'anhydride carbonique de ces gaz de recyclage, il est souhaitable de les refroidir sensiblement jusqu'à la température ambiante, puis de chauffer les gaz purifiés pour les ramener à des températures comprises entre 649 et 871 °C pour les introduire dans la zone de réduction. Egalement, les gaz chauffés fournissent de la cha-

leur à la zone de réduction, ce qui favorise la réalisation des réactions de réduction se produisant dans la zone.

En se référant à l'application de la chaleur nécessaire pour conduire les réactions endothermiques, il s'est avéré peu pratique d'appliquer la totalité de la chaleur pour la réduction par un préchauffage excessif de la charge de minerai, du fait qu'à des températures extrêmement élevées il se produirait un frittage, une agglomération et une « défluidisation » du lit fluidisé. Il est également impossible d'appliquer la totalité de la chaleur à la zone de réduction de l'oxyde ferreux en préchauffant d'une façon excessive les gaz réducteurs frais avant de les introduire dans la zone de réduction, à cause des limitations de températures de l'équipement de préchauffage. Etant donné qu'on ne peut pas ajouter une quantité de chaleur suffisante à la partie supérieure ni à la base de l'étage de réduction, il est difficile d'obtenir le chauffage correct pendant le procédé de réduction. Ce problème est partiellement résolu en préchauffant à la fois le gaz de recyclage et le gaz frais, en fournissant ainsi la chaleur au dernier stade de la réduction. Toutefois, l'application d'une quantité de chaleur satisfaisante aux étages intermédiaires du procédé de réduction a été extrêmement difficile. Egalement, il a été difficile de régler des réactions aux vitesses voulues dans les stades initial et final où il est nécessaire de surchauffer le minerai dans le stade initial ou le gaz réducteur dans le stade final. Sans le surchauffage, on a trouvé que les étages intermédiaires ne présentaient pas la chaleur nécessaire pour réduire les minerais à ce stade. Les procédés connus d'application de la chaleur aux zones de réduction et pour faire circuler ou recycler les gaz réducteurs se sont avérés inefficaces et peu économiques pour réaliser la réduction directe du minerai de fer à l'échelle industrielle. Ces procédés manquent de souplesse pour manipuler les solides et les gaz de contact nécessaires pour la mise en œuvre d'un procédé efficace.

Suivant la présente invention, on réduit le minerai de fer en fer métallique en plusieurs stades, le procédé utilisant au moins trois zones séparées, la zone initiale et une zone suivante jouant chacune plusieurs rôles. La première zone ou zone initiale est une zone de préchauffage ou de pré-réduction du minerai de fer et fonctionne également comme la zone de conversion par déplacement de l'équilibre eau-gaz dans laquelle l'oxyde de carbone, en présence d'oxyde ferrique, est transformé catalytiquement en anhydride carbonique, tandis que l'eau est transformée en hydrogène. La zone intermédiaire ou suivante constitue l'étage secondaire de réduction pour transformer le minerai de fer en fer ferreux. Cette zone agit également

comme une zone de chauffage et de combustion. Dans cette zone, on injecte de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène par exemple de l'air, et on le brûle avec des combustibles carbonés pour fournir la chaleur supplémentaire destinée à la réduction pour engendrer une quantité supplémentaire d'oxyde de carbone et une certaine quantité d'anhydride carbonique et peut être une quantité supplémentaire d'hydrogène et d'eau. Lors du passage du mélange gazeux de cette zone dans la zone initiale ou précédente, entre autres, l'eau est transformée en hydrogène. La ou les zones finales constituent principalement une zone réductrice dans laquelle le fer ferreux est réduit par contact avec un gaz réducteur présentant une forte concentration d'hydrogène pour fournir du fer métallique. Dans un procédé préféré, on prévoit cinq étages ou zones, les trois dernières zones (à savoir les zones 3, 4 et 5) étant celles dans lesquelles l'oxyde ferreux est réduit, ces zones fonctionnant à des températures comprises entre 649 et 871 °C environ et à des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 10,5 bars environ. Dans la dernière zone de la série, dans laquelle le degré de métallisation est le plus élevé, on ajoute une quantité importante de chaleur à la chaleur sensible du gaz réducteur préchauffé.

La présente invention envisage la combinaison d'une zone de préchauffage ou de transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz à basse température dans laquelle le minerai contenant de l'oxyde ferrique est introduit ou est formé *in situ* et une zone adjacente ou suivante dans laquelle le minerai est réduit et l'oxygène est brûlé avec un combustible carboné pour engendrer des produits gazeux comprenant de l'oxyde de carbone de l'anhydride carbonique et de l'eau. Ces zones sont suivies par une ou plusieurs zones de réduction du fer ferreux.

En admettant le produit gazeux ou effluent de la zone de combustion dans la zone de préchauffage à basse température, en présence d'oxyde ferrique dans des conditions correctement définies, l'eau peut être transformée en hydrogène, tandis que l'oxyde de carbone est oxydé simultanément en anhydride carbonique. Ce dernier peut être facilement enlevé du gaz résiduel provenant de la zone de préchauffage pour fournir un gaz réducteur régénéré à une température relativement basse, ceci réduisant les pertes de chaleur dues au refroidissement. Un autre avantage réside dans le fait qu'il n'y a qu'un seul courant gazeux à refroidir et à purifier. En outre, le gaz présentant une teneur relativement faible en oxyde de carbone peut être avantageusement injecté, avec le gaz réducteur d'appoint si on le désire, dans le stade final de réduction du fer ferreux, ceci réduisant les complications dues à l'opération de réchauffage.

En outre, la plus forte concentration d'hydrogène est particulièrement souhaitable pour réduire l'oxyde ferreux qui est plus difficile à réduire que les autres oxydes de fer. Non seulement la réaction fournit un plus grand pouvoir réducteur à un endroit voulu, mais fournit une quantité de chaleur supplémentaire pour les réactions de réduction. En outre, dans les conditions de températures inférieures, il ne se produit pas de reformage du méthane à partir de l'oxyde de carbone qui se produit normalement et qui diminue l'efficacité de la réduction et l'hydrogène produit. Ceci se produit malgré les conditions d'équilibre favorable prévues même aux températures inférieures. En outre, la transformation de l'oxyde de carbone pour produire du carbone libre est peu importante et en outre il ne se produit sensiblement pas de carburation des surfaces métalliques.

Un gaz préchauffé contenant de l'oxygène par exemple l'air ou un combustible hydrocarboné et un gaz préchauffé contenant de l'oxygène, par exemple l'air, sont ainsi introduits dans la seconde zone du réacteur ou la zone de chauffage intermédiaire et y sont brûlés. Dans un type de réaction de combustion, l'oxygène se combine chimiquement avec un combustible carboné, par exemple le carbone ou l'oxyde de carbone ou les deux, *in situ*, pour engendrer de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique ou les deux. L'hydrogène présent est transformé en eau. La réaction dégage de la chaleur. Dans une autre réaction de combustion, un combustible carboné, en particulier un combustible hydrocarboné, est ajouté directement au procédé avec l'oxygène ou gaz contenant de l'oxygène, et l'hydrocarbure est partiellement oxydé avec une quantité insuffisante d'oxygène pour fournir des températures élevées et pour produire un gaz comprenant principalement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène qui contient une certaine quantité d'anhydride et d'eau. Suivant la température et/ou la pression auxquelles les réactions sont conduites et suivant le rapport de l'air au combustible ajouté ou déjà présent dans cette zone, la quantité d'eau et d'anhydride carbonique produite peut être étroitement réglée. Ces gaz agissent également comme des gaz réducteurs supplémentaires pour favoriser la réduction des oxydes de fer sensiblement en oxyde ferreux. Par exemple, les oxydes de fer introduits dans la zone de combustion consiste principalement en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ces oxydes sont réduits en oxydes consistant principalement en  $\text{FeO}$ , bien qu'une certaine quantité de fer métallique puisse être présente. La température régnant dans cette zone peut être réglée étroitement à un niveau voulu quelconque en réglant le débit d'injection du combustible et de l'air. Ceci règle la température du gaz résiduel de la zone précédente, ainsi

que la chaleur résiduelle du minerai réduit qui est admis dans la troisième zone ou zone finale de réduction du fer ferreux.

On doit ajouter l'oxygène en une quantité suffisante pour qu'il se combine avec les combustibles carbonés dans le stade de réduction. En général, on ajoute de 0,002 à 0,02 mole d'oxygène par mole des gaz réducteurs dans ladite zone de combustion. La quantité d'oxygène à injecter peut être juste suffisante pour se combiner avec les combustibles carbonés présents, y compris l'hydrogène. Lorsqu'un combustible hydrocarboné provenant d'une source externe est injecté simultanément dans la zone, la quantité d'oxygène injectée doit être insuffisante pour provoquer la combustion complète de l'hydrocarbure ajouté. On peut injecter l'oxygène si on le désire dans la partie supérieure de la zone ou dans l'espace situé au-dessous du lit fluidisé proprement dit pour réduire au minimum la réoxydation de l'oxyde ferreux. Cependant, on obtient une meilleure répartition de la chaleur en injectant l'oxygène ou un oxygène et un hydrocarbure directement dans le lit fluidisé.

Les gaz d'échappement de la zone de combustion sont introduits dans la zone de préchauffage et de préréduction pour le minerai de fer, tandis que la température du minerai introduit dans cette zone refroidit le gaz dans la zone de préchauffage et augmente la température réactionnelle de la zone de combustion. Si la température et la durée de séjour des gaz dans la zone de préchauffage et de préréduction sont correctement réglées, les oxydes de fer contenus dans la zone de préchauffage et de préréduction agissent comme un catalyseur de transformation de la réaction de déplacement de l'équilibre eau-gaz pour transformer l'oxyde de carbone en anhydride carbonique et des quantités équimolaires d'eau en hydrogène. Au cas où il n'y a pas une quantité suffisante d'eau dans les gaz admis dans cette zone, on peut ajouter de la vapeur d'eau pour pousser la réaction jusqu'à achèvement et atteindre un degré maximum de transformation à partir de la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Le minerai de fer admis fonctionne comme un catalyseur pour la réaction de transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz et, en ce faisant, le minerai est préchauffé et séché par les gaz résiduels chauds provenant de la réaction de gazéification et est partiellement réduit à un état inférieur d'oxydation. Le minerai ainsi préchauffé est continuellement admis dans la zone située au-dessous, dans laquelle il est encore réduit comme précédemment décrit.

Les gaz résiduels provenant de la zone de préchauffage et de préréduction contiennent des quantités importantes d'hydrogène, d'anhydride carbonique et d'eau et de très faibles quantités

d'oxyde de carbone de méthane et d'azote. Le fait que l'azote soit présent ou non ou la concentration à laquelle il est présent dépend en grande partie du fait qu'on utilise de l'air, de l'air enrichi d'oxygène ou de l'oxygène pur comme agent oxydant pour la combustion partielle du combustible dans la zone 2. Les gaz effluents sont refroidis par échange de chaleur avec un fluide refroidi d'une façon appropriée et, au cours du refroidissement, sensiblement la totalité de l'eau présente se condense et est éliminée. De préférence, les gaz sont refroidis jusqu'à la température ambiante, étant donné qu'à la température ambiante l'élimination de l'anhydride carbonique de ces gaz est plus efficace. Après avoir éliminé l'eau, les gaz secs sont mis en contact d'une façon connue en pratique pour éliminer l'anhydride carbonique. Les gaz ainsi traités sont alors comprimés et introduits dans un four de préchauffage où leur température est portée à une température sensiblement supérieure à la température nécessaire pour effectuer la réduction dans la zone 3. La température de réduction maintenue dans la zone 3 dans laquelle l'oxyde ferreux est réduit en fer métallique peut être réglée avec précision en réglant la température de préchauffage des gaz réducteurs introduits dans cette zone. En faisant réagir entièrement l'oxyde de carbone des gaz résiduels provenant de la réaction de réduction pour le remplacer par l'hydrogène et en recyclant l'hydrogène, on peut réduire d'une façon importante le prix des gaz réducteurs. On peut augmenter la température de l'hydrogène gazeux recyclé au niveau préféré pour effectuer la réduction dans la zone 3 par un moyen classique sans carbonisation catastrophique.

La pression régnant dans le réacteur varie de la pression élevée régnant dans la zone 3 à une faible pression régnant dans la zone 1 à cause de la diminution de la pression des gaz réducteurs passant à travers les lits fluidisés de minerai de fer situés dans les zones de réduction. Une différence de pression manométrique comprise entre 1,05 et 14 bars, suivant la profondeur du lit, est assez courante. De ce fait, on peut conduire les réactions de réduction décrites à des pressions variant entre la pression atmosphérique et une pression manométrique de 56 bars environ ou même supérieure. Les températures auxquelles on effectue les réductions peuvent varier entre 482 et 982 °C environ, et varient dans chacune des zones réductrices en partie en fonction du degré d'achèvement de la réaction de réduction effectuée dans cette zone.

L'utilisation d'un gaz contenant de l'oxygène comme gaz comburant et d'hydrocarbures comme combustible pour engendrer le gaz réducteur représente les substances de départ les moins coûteuses

pour produire un gaz réducteur. Le procédé proposé comprend un moyen efficace pour recycler les gaz résiduels à partir des zones réductrices et pour pouvoir obtenir un pouvoir réducteur maximum pour tous les constituants réducteurs engendrés dans la zone de gazéification. Les diverses fonctions de la zone de gazéification, c'est-à-dire la zone 2, comme zone de réduction et comme zone de gazéification et comme moyen pour fournir la chaleur nécessaire pour effectuer la réaction de réduction, représente des économies importantes réalisées en ce qui concerne le prix de l'équipement et l'espace occupé et permet un chauffage et une production du gaz réducteur. L'utilisation de la zone de préchauffage et de préréduction, c'est-à-dire la zone 1, également comme zone de transformation par déplacement de l'équilibre combine dans cette seule zone trois des principales fonctions nécessaires pour mettre en œuvre un procédé efficace. Cette zone résout également le problème posé par la carbonisation catastrophique qui se produirait normalement au cours du refroidissement et du recyclage d'un gaz effluent contenant une grande quantité d'oxyde de carbone à mesure que le gaz passe d'une extrémité à l'autre de la gamme de température comprise entre 482 et 649 °C environ. Etant donné que, dans la zone de préchauffage et de préréduction, le milieu utilisé pour refroidir ces gaz, c'est-à-dire les solides d'oxyde ferrique, de la température régnant dans la zone 2 à la température régnant dans la zone de conversion par déplacement de l'équilibre, contient de grandes quantités d'oxygène, le carbone qui peut se déposer par suite de la réaction de carbonisation est immédiatement oxydé par l'oxygène du minerai de fer, par l'anhydride carbonique ou par l'eau présente dans la zone, en éliminant ainsi le problème posé par la carbonisation par suite du refroidissement des gaz de recyclage. Le problème posé par la carbonisation catastrophique associé au réchauffage des gaz de recyclage avant de les réintroduire dans la zone de réduction est résolu dans le procédé de l'invention en transformant l'oxyde de carbone en anhydride carbonique et en éliminant des gaz de recyclage, et en le recyclant et en ne préchauffant que l'hydrogène. Evidemment, la carbonisation catastrophique ne pose pas de problème avec l'hydrogène. Le procédé décrit ci-dessus a l'avantage d'être peu encombrant et d'être très souple pour régler les conditions réactionnelles dans chacune des zones en ce sens qu'on dispose d'une quantité suffisante d'énergie thermique pour l'un quelconque des trois lits, comme voulu. Egalement, le gaz ayant le pouvoir réducteur le plus important, à savoir l'hydrogène sensiblement pur, est obtenu en des quantités abondantes dans la zone dans laquelle un gaz ayant un pouvoir réducteur élevé est nécessaire, c'est-à-

dire la zone 3, où  $\text{FeO}$  est réduit en fer. La durée de séjour nécessaire pour conduire chacune des réactions décrites dans des zones réactionnelles peut être réglée en faisant varier la profondeur du lit dans la zone ou le diamètre de la zone ou en étaguant les zones. On peut effectuer l'étagement de la façon connue en pratique. L'hydrogène en excès produit par l'installation peut être évacué au lieu d'en recycler la totalité dans la zone 3.

Un avantage de ce procédé réside dans le fait que la réaction de réduction conduite dans la zone 2, où l'oxyde de carbone et l'hydrogène constituent les gaz réducteurs, est conduite à des températures sensiblement supérieures à celles de la réaction de réduction conduite dans la zone 3 où l'hydrogène est utilisé comme agent réducteur. Les solides du minerai de fer partiellement réduit qui s'écoulent par pesanteur de la zone 2 dans la zone 3 contiennent une quantité importante de chaleur sensible, la chaleur qui peut être utilisée pour effectuer la réduction endothermique du fer avec l'hydrogène. Par conséquent, la quantité de préchauffe ajoutée dans cette zone sous forme de chaleur sensible du gaz réducteur peut être réduite. Ceci offre une souplesse supplémentaire pour satisfaire aux conditions thermiques du procédé.

L'utilisation de pression élevée donne plusieurs avantages : la dimension du réacteur peut être sensiblement réduite, le maintien des lits fluidisés dans des zones réactionnelles est fortement favorisé, l'élimination nécessaire de l'eau du courant de gaz de recyclage peut être effectuée sans refroidissement important et la remise sous pression du gaz de recyclage pour compenser la chute de pression dans l'installation est plus économique aux pressions supérieures.

Le dessin annexé représente schématiquement une forme de réalisation du procédé de la présente invention. Bien que le dessin représente un agencement d'un appareil dans lequel le procédé de la présente invention peut être mis en œuvre, il n'est pas destiné à limiter l'invention à l'appareil ou matériaux particuliers décrits. On doit également noter qu'on a omis diverses pièces d'équipement classiques comme des pompes, vannes, connexions électriques, échangeurs de chaleur, etc., pour simplifier l'explication du dessin.

La réduction des oxydes métalliques avec un gaz réducteur comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ou de l'hydrogène seul est bien connue. Divers oxydes métalliques comprenant des minerais de fer, de nickel, de chrome, de vanadium et de titane, etc., ont été réduits de cette façon. Cependant, la présente invention concerne principalement la réduction des oxydes de fer en fer métallique, que les oxydes de fer soient ajoutés dès le début ou engendrés *in situ* au cours d'un stade initial du procédé. Suivant la présente inven-

tion, des oxydes de fer comprenant essentiellement du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et peut-être une certaine quantité de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont réduits en fer métallique de 90 % ou plus.

On peut choisir les combustibles hydrocarbonés utilisés suivant la présente invention pour engendrer les gaz réducteurs et la chaleur pour conduire les réactions de réduction endothermiques parmi les hydrocarbures normalement gazeux comme le méthane, le propane, l'éthane, le butane ou des hydrocarbures normalement liquides comme un naphta léger, un fuel oil léger, un naphta lourd ou une huile résiduelle lourde. Un gaz naturel consistant essentiellement en du méthane constitue un bon combustible pour le présent procédé. Les prix relatifs des divers combustibles déterminent la charge à utiliser. Le combustible hydrocarboné est partiellement oxydé avec des quantités insuffisantes d'oxygène pour produire les produits de combustion contenant principalement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et de faibles quantités d'anhydride carbonique et d'eau. Le gaz oxydant peut être soit de l'air, soit de l'air enrichi d'oxygène, soit de l'oxygène pur. Lorsqu'on utilise l'air, il se produit une accumulation importante de substances inertes dans les gaz mis en circulation qui comprennent principalement de l'azote et qui doivent être éliminées de l'installation. Si l'on utilise de l'oxygène pur ou de l'air enrichi en oxygène, le degré de purification nécessaire pour maintenir un fonctionnement efficace est réduit. Cependant, la présence d'une certaine quantité d'azote dans l'installation ne constitue par un inconvénient, étant donné que l'azote augmente la densité des gaz de fluidisation et favorise la fluidisation des lits de minerai de fer finement divisé.

L'oxyde ferrique contenu dans la zone 1, qui est préchauffé, agit comme le catalyseur de la transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz et est continuellement renouvelé dans cette zone qui contient toujours du catalyseur frais pour effectuer la réaction de transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz. La réduction effectuée dans cette zone est insuffisante pour produire du fer métallique et par suite, malgré des conditions d'équilibre par ailleurs favorables, il ne se forme pas de méthane ou d'hydrocarbures supérieurs. Néanmoins, la réaction de déplacement de l'équilibre eau-gaz atteint un état d'équilibre, tandis que l'oxyde ferrique est facilement déshydraté et réduit en oxyde magnétique de fer. L'utilisation de la charge de minerai de fer comme catalyseur élimine la nécessité d'utiliser un catalyseur séparé pour cette réaction. Dans la zone 2 également, le minerai de fer partiellement réduit agit comme un catalyseur pour la réaction de gazéification qui se produit dans cette zone dans laquelle le combustible hydrocarboné est partiellement oxydé et cra-



qué pour produire du carbone, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On n'utilise pas de catalyseur supplémentaire pour le procédé et les deux catalyseurs qui seraient normalement nécessaires sont fournis par le fer qui est réduit en réalité au cours du procédé.

Le minerai de fer présent est sous la forme de solides finement divisés et les réactions de réduction sont conduites dans des lits fluidisés par contact direct des solides fluidisés avec le gaz réducteur. Comme représenté sur le dessin annexé, trois zones au moins sont nécessaires pour la mise en œuvre du procédé. Cependant, n'importe laquelle de ces zones peut être encore divisée en deux lits ou étages ou plus pour fournir le degré voulu d'étagement du gaz et des solides et la durée de séjour pour les réactions qui doivent se produire dans une zone particulière. Dans une forme de réalisation préférée par exemple, la zone de préchauffage à basse température et de transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz est divisée en plusieurs étages pour parvenir à une meilleure utilisation de la chaleur. Dans une forme de réalisation particulièrement préférée, on utilise de deux à sept environ et de préférence encore de deux à trois étages dans la zone de transformation de l'équilibre eau-gaz. Le diamètre des étages contenant des lits fluidisés de fer peut varier de 1,5 à 9 m et leur hauteur peut varier de 0,9 à 30 m environ. Au cours d'une opération effectuée avec des lits fluidisés, la vitesse du gaz utilisé dépend de la dimension particulière et de la densité du minerai et est choisie de façon à maintenir les solides finement divisés sous forme d'un lit fluidisé turbulent dense ressemblant à un liquide. Les solides finement divisés sont animés d'un mouvement important dans le sens vertical et le sens horizontal et atteignent un niveau pseudo-liquide. Le maintien du minerai de fer sous la forme d'un lit fluidisé pendant la réduction est garanti par le passage du gaz réducteur et/ou des produits de combustion à travers les divers lits fluidisés. Egalement, d'une façon analogue à l'eau, la pression régnant au fond du lit fluidisé est directement proportionnelle à la hauteur du lit fluidisé et au gaz de fluidisation passant à travers le lit jusqu'à son sommet. C'est ce changement de pression en passant à travers les divers lits fluidisés de solides finement divisés que doit compenser une pompe, pompe qui au cours du recyclage des gaz réducteurs à partir du sommet du réacteur doit augmenter la pression des gaz recyclés d'une façon suffisante pour qu'ils puissent être introduits dans le fond du réacteur. La pompe de recyclage doit compenser la différence de pression du sommet du dernier lit fluidisé à la base du premier lit fluidisé. La pompe doit compenser cette différence de pression quelle que soit la pression à laquelle

la réaction de réduction d'ensemble est conduite.

Outre le fait d'être un facteur important pour maintenir la fluidisation et diminuer la dimension du récipient réactionnel l'utilisation de pressions élevées simplifie l'élimination de l'eau de la réaction qui est formée par la réaction de réduction et qui est présente sous forme d'eau qui n'a pas réagi provenant de la réaction de transformation par déplacement de l'équilibre et elle réduit au minimum l'effet de la chute de pression accompagnant la réaction de réduction. Il est nécessaire d'enlever l'eau du courant d'hydrogène recyclé pour empêcher l'eau d'agir comme un agent oxydant, lorsqu'on l'introduit dans la zone de réduction du fer ferreux. Si l'on utilise des pressions élevées, un refroidissement coûteux n'est pas nécessaire pour condenser et enlever l'eau du courant de recyclage. Un autre facteur qui rend souhaitable l'utilisation d'une pression élevée réside dans le fait que la remise sous pression du courant gazeux de recyclage pour surmonter la chute de pression se produisant dans les zones de réaction, d'élimination de l'anhydride carbonique et de l'eau est effectuée d'une façon économique aux pressions élevées. A basse pression, par exemple à la pression atmosphérique, la puissance nécessaire pour compenser une chute de pression équivalente est sensiblement plus grande que celle nécessaire pour compenser la même chute de pression à une température élevée.

Comme précédemment décrit, le procédé de l'invention nécessite l'utilisation d'au moins trois zones. La première zone (ou premières zones) est une zone de préchauffage et de préréduction pour le minerai qui agit également comme une zone de transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz et comme une zone de refroidissement pour le gaz réducteur. La seconde zone est une zone de gazéification dans laquelle le combustible carboné est brûlé. D'une façon générale, l'oxyde de carbone et l'hydrogène sont brûlés avec l'oxygène ou sont produits et brûlés par oxydation partielle d'un combustible hydrocarboné. Cette zone est aussi une zone de réduction primaire, ainsi qu'une zone de chauffage. La troisième zone est principalement une zone de réduction dans laquelle des gaz réducteurs ayant un pouvoir réducteur élevé sont mis en contact avec le fer ferreux pour le réduire en fer métallique. Les gaz réducteurs de ces trois zones s'écoulent à contre-courant avec le courant des solides, ces solides s'écoulant de la première dans la seconde et dans la troisième zone sous l'effet de la pesanteur. Dans ces trois zones, le fer est présent dans les lits comme des lits fluidisés de fer et le fer s'écoule sensiblement de la même façon que l'eau en se déversant à partir d'une zone et dans la zone suivante, etc. Bien que le principe du présent procédé offre

une très grande souplesse pour conduire la réaction, les conditions régnant dans chaque zone doivent être réglées de façon à favoriser les réactions voulues.

Dans la zone 1, qui est la zone de préchauffage du minerai, de préréduction, de transformation par déplacement de l'équilibre et de refroidissement du gaz, la température est maintenue entre 316 et 482 °C et de préférence entre 371 et 427 °C. On l'obtient en réglant la chaleur sensible des gaz chauds introduits dans la zone 1 à partir de la zone 2 et en réglant la quantité de vapeur d'eau ou d'eau ajoutée dans cette zone. En réglant le débit d'admission du minerai de fer dans cette zone, la durée de séjour du minerai dans cette zone et le débit d'introduction des gaz à partir de la zone 2, on peut régler avec précision la température régnant dans cette zone au niveau voulu. La pression régnant dans le réacteur, ce dernier comprenant les zones 1, 2 et 3, varie entre la pression atmosphérique et une pression manométrique allant jusqu'à 59,5 bars, de préférence entre 4,9 et 45,5 bars. Toutefois la différence de pression entre les gaz effluents de la zone 1 et la pression régnant à la base du lit fluidisé de la zone 3 peut varier de 0,35 à 14 bars environ. Cette différence de pression dépend en grande partie de la hauteur des lits fluidisés utilisés dans l'installation et du nombre des lits fluidisés utilisés. Il se produit également une légère chute de pression à mesure que les gaz effluents de la zone 1 passent à travers la zone d'élimination de l'eau et les laveurs-éliminateurs d'anhydride carbonique. Toutefois, cette différence de pression est faible en comparaison de celle se produisant dans le réacteur entre les zones 1 et 3.

Le minerai de fer introduit dans la zone 1 comprend principalement du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et peut-être certaines quantités d'oxydes inférieurs comme  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les gaz effluents évacués de la zone 1 contiennent moins de 10 % d'oxyde de carbone en volume et de préférence moins de 5 % en volume. La quantité d'anhydride carbonique contenue dans cette zone est accrue par rapport à celle du gaz effluent de la zone 2 à cause de la réduction d'une partie du minerai de fer dans cette zone avec l'oxyde de carbone. Egalement, la quantité d'eau contenue dans cette zone est accrue par rapport à celle du gaz effluent de la zone 2, à cause de la réduction partielle du minerai avec l'hydrogène pendant le cycle de préchauffage. La quantité d'eau présente est accrue par la vapeur d'eau ou l'eau injectée pour aider à conduire la réaction de déplacement de l'équilibre eau-gaz.

La zone 2, qui agit comme une zone de chauffage, une zone de gazéification et une zone de réduction, fonctionne à une température comprise entre 649 et 982 °C, de préférence entre 816 et

927 °C. Le minerai de fer qui est préchauffé dans la zone précédente est introduit dans cette zone et est réduit de l'état de minerai comprenant principalement du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en un minerai comprenant principalement du  $\text{FeO}$  et une certaine quantité de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Par oxydation de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène ou des deux ou par oxydation partielle du combustible hydrocarboné dans des conditions réglées, le rapport de l'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone et le rapport de l'eau à l'hydrogène dans les gaz effluents de cette zone sont maintenus au-dessous du niveau d'équilibre nécessaire pour réduire  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en  $\text{FeO}$ . Le rapport de l'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone peut être de 1,5 à 5,25 et de préférence de 3,0 à 4,6 et le rapport de l'eau à l'hydrogène peut être de 0,9 à 9,0 et de préférence de 3,0 à 6,7. Ces gaz sont introduits à ces rapports dans la zone 1 dans laquelle l'oxyde de carbone réagit avec l'eau et est transformé en des quantités sensiblement équimolaires d'hydrogène et d'anhydride carbonique. Une partie de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène réagit avec le minerai et le réduit partiellement. Le combustible hydrocarboné est mélangé avec l'air contenu dans la zone 2 et est partiellement oxydé, le rapport atomique de l'oxygène de l'air au carbone de l'hydrocarbure étant compris entre 0,5 et 3,0 et de préférence entre 0,75 et 1,5.

Les conditions opératoires régnant dans la zone 3 sont sensiblement moins critiques que celles régnant soit dans la zone 1, soit dans la zone 2. Cependant, elles doivent être maintenues de façon que la réduction du  $\text{FeO}$  en fer métallique puisse être effectuée efficacement dans cette zone sans « embourbement » et frittage du minerai. Dans cette zone la température est maintenue entre 482 et 871 °C et de préférence entre 593 et 760 °C pour la réduction efficace du  $\text{FeO}$  par l'hydrogène. On introduit de l'hydrogène d'une pureté de 50 à 90 % ou plus dans cette zone et il est partiellement oxydé en eau par réduction du  $\text{FeO}$  et le rapport de l'eau à l'hydrogène dans les gaz effluents quittant cette zone est inférieur à celui nécessaire dans des conditions d'équilibre pour la réduction de  $\text{FeO}$  en  $\text{Fe}$ . Le rapport de l'eau à l'hydrogène dans cette zone peut être de 0,19 à 0,56 et de préférence 0,32 à 0,47. Si l'on utilise l'air comme gaz oxydant introduit dans la zone 2 pour oxyder partiellement le combustible hydrocarboné, une quantité moyenne d'azote dans les gaz introduits dans cette zone est comprise entre 10 et 70 %, de préférence entre 20 et 50 % de ces gaz. Egalement, suivant le degré d'achèvement de l'oxydation dans la zone 2 et de la réduction dans la zone 1, on peut introduire de faibles quantités de méthane gazeux dans la zone 3 avec l'hydrogène recyclé. Cette quantité est maintenue au-dessous de



10 % et de préférence au-dessous de 5 % du méthane gazeux.

Suivant la pression à laquelle l'installation est maintenue les gaz effluents à recycler après la réaction de transformation par déplacement de l'équilibre peuvent être refroidis par un moyen de refroidissement approprié à une température inférieure à 149 °C, de préférence inférieure à 100 °C par échange de chaleur indirecte avec un fluide approprié par exemple un gaz de recyclage froid. On peut effectuer un refroidissement supplémentaire si nécessaire jusqu'à la température ambiante par un autre moyen de refroidissement. Le degré de refroidissement nécessaire pour enlever l'eau dépend de la pression à laquelle la réaction est conduite.

Après refroidissement à la température ambiante, on introduit les gaz effluents dans un laveur-éliminateur d'anhydride carbonique classique.

Un laveur-éliminateur d'anhydride carbonique typique est un laveur utilisant une solution de lavage ou d'épuration qui est continuellement recyclée entre une colonne d'absorption et une colonne de régénération. L'épuration consiste à mettre le mélange gazeux contenant l'anhydride carbonique dans une colonne d'absorption maintenue à une pression supérieure à la pression atmosphérique d'au moins 3,5 bars au manomètre en contact avec une solution de lavage et d'épuration comprenant une solution aqueuse d'un réactif alcalin, comme des carbonates de métaux alcalins, des phosphates de métaux alcalins et des alcanolamines. L'anhydride carbonique est absorbé par la solution et la solution est transférée de la colonne d'absorption dans un étage de régénération qui comprend une colonne d'ébullition et d'entraînement à la vapeur. Dans cette colonne la pression appliquée à la solution est réduite en général à la pression atmosphérique ou au moins à une pression sensiblement inférieure à celle régnant dans la colonne d'absorption. Ensuite, la solution chaude ayant subi une décompression est soumise sans refroidissement intermédiaire important à une ébullition et un entraînement à la vapeur au cours d'une opération à contre-courant. Au cours de l'ébullition et de l'entraînement à la vapeur, la colonne est maintenue à une pression qui correspond à la température d'ébullition de la solution, celle-ci étant généralement comprise entre 79 et 141 °C environ. Ensuite, on recycle la solution régénérée dans la colonne d'absorption et on l'y traite à une température comprise entre 79 et 141 °C et d'une façon générale à une température qui ne dépasse pas 31 °C environ au-dessous de la température de la solution dans la colonne de régénération.

Les gaz anhydres débarrassés de l'anhydride carbonique sont alors de nouveau comprimés par un compresseur approprié d'une façon suffisante pour

les réintroduire dans le fond du réacteur. Ceci nécessite normalement une augmentation de pression de 0,35 à 7 bars environ au manomètre. Après la recompression, on introduit l'hydrogène recyclé dans le fond du réacteur, mais avant l'introduction on le préchauffe entre 649 et 1 093 °C, plus couramment entre 816 et 982 °C. Ce degré de préchauffage est normalement élevé pour répondre aux besoins en chaleur de la zone de réduction du fer ferreux, qui ne se sont pas satisfaits par la chaleur sensible du minerai de fer partiellement réduit introduit dans cette zone.

Pour mieux comprendre la présente invention, on peut se référer au dessin annexé qui représente un schéma de circulation typique montrant les stades du processus suivant la présente invention. Bien que le dessin montre l'agencement d'un appareil permettant de mettre en œuvre le procédé de la présente invention, il n'est pas destiné à limiter l'invention à l'appareil ou aux matériaux particuliers décrits.

Le minerai de fer provenant d'une source externe non représentée est introduit dans la zone 1 par l'intermédiaire d'une conduite 13. Ce minerai a été calibré d'une façon appropriée dans un broyeur non représenté pour fournir des particules fluidisées ayant une dimension moyenne comprise entre 10 et 3 000 microns environ. Un courant d'hydrocarbure est préchauffé par un moyen non représenté et est introduit par une conduite 20 dans la zone 2. L'air qui est préchauffé par un moyen non représenté est introduit dans la zone 2 par l'intermédiaire d'une conduite 4. La zone 2 est maintenue sous forme d'un lit fluidisé et comprend principalement du minerai de fer à l'état de FeO et une faible quantité à l'état de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le minerai de fer est introduit dans la zone 2 à partir de la zone 1 principalement à l'état de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et est rapidement réduit dans la zone 2 en FeO et Fe. La température régnant dans la zone 2 est réglée à 371 °C environ en réglant le rapport du combustible et de l'air introduit dans cette zone. Le combustible injecté dans la zone 2 est partiellement oxydé par l'air principalement en oxyde de carbone et en hydrogène et en de faibles quantités d'anhydride carbonique et d'eau. Il se produit également un certain craquage de l'hydrocarbure en carbone et en hydrogène. On obtient une quantité supplémentaire d'anhydride carbonique et d'eau sous forme de produits d'oxydation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène qui sont les produits de la réaction d'oxydation de la réduction de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en FeO. Les rapports de l'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone et de l'eau à l'hydrogène dans cette zone sont inférieurs au niveau d'équilibre nécessaire pour réduire Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en FeO. Le rapport de l'anhydride carbonique à l'oxyde de

carbone est de 3,0 à 4,6 et celui de l'eau à l'hydrogène est de 3,0 à 6,7. Le rapport atomique de l'oxygène de l'air au carbone du combustible hydrocarboné peut être de 0,75 à 1,5. A mesure que le minerai préchauffé est introduit dans la zone 2 par l'intermédiaire de la colonne descendante 11, le minerai réduit contenu dans la zone 2 se déverse dans une conduite descendante 10 et est introduit dans la zone 3. Les gaz d'échappement de la zone 2 s'écoulent dans la chambre 9 et contiennent de petites particules solides du minerai de fer. D'une façon analogue, les gaz d'échappement de la zone 3 s'écoulent dans la chambre 38 et contiennent de faibles particules solides de minerai de fer. Le gaz et les solides entraînés sont évacués de la chambre 9 (ou de la chambre 38 suivant le cas) par une conduite 5 (ou 37) dans un séparateur 6 du type cyclone (ou 34) dans lequel les solides sont séparés et ramenés dans le lit 2 (ou 3) par une conduite 7 (ou 35) et les gaz exempts de solides sont évacués du séparateur 6 du type cyclone (ou 34) par une conduite 8 (ou 36) et sont introduits dans une zone de préchauffage et de préréduction 1 (ou zone 2). Ces gaz fluidisent le minerai de fer finement divisé contenu dans cette zone et préchauffe le minerai de fer de cette zone en transférant au minerai de fer froid la chaleur sensible des gaz effluents de la zone 2. Bien qu'un préchauffage et une préréduction du minerai de fer contenu dans la zone 1 se produisent, la zone 1 a pour but principal de fournir un catalyseur pour transformer l'oxyde de carbone et l'eau des gaz effluents de la zone 2 en hydrogène et en anhydride carbonique. Cette réaction de transformation est effectuée jusqu'à 90 à 95 % et les gaz quittant la zone 1 sont évacués par une conduite 16 et comprennent principalement de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène, de l'eau et de l'azote et peu ou pas d'oxyde de carbone et de méthane. Ces gaz qui contiennent une certaine quantité de solides entraînés sont introduits par la conduite 16 dans un séparateur 14 du type cyclone dans lequel les solides sont séparés du gaz et ramenés par la conduite 15 dans la zone 1 et les gaz débarrassés des solides sont évacués par une conduite 17.

Si l'on utilise l'air comme gaz oxydant pour oxyder partiellement ce combustible dans la zone 2, l'azote et autres gaz inertes ont tendance à s'accumuler dans les gaz effluents contenus dans la conduite 17. Ces gaz peuvent être périodiquement chassés en ouvrant une vanne 18 et en laissant les gaz s'échapper par une conduite 19. Les gaz effluents de la zone 1 sont alors introduits par la conduite 17 dans une zone appropriée 21 d'échange de chaleur où les gaz sont refroidis par exemple par échange de chaleur indirect avec de l'hydrogène gazeux froid contenu dans une

conduite 31. Dans cette forme de réalisation de l'invention, les réactions de réduction sont effectuées à une pression manométrique comprise entre 1,4 et 45,5 bars et la différence de pression entre le fond de la zone 3 et la partie supérieure de la zone 1 est comprise entre 0,7 et 4,2 bars au manomètre. Par conséquent, les gaz introduits dans le refroidisseur 21 sont à la pression manométrique de 0,7 à 44,8 bars et en étant refroidis par un échange de chaleur indirect dans le refroidisseur 21 à une température de 149 °C, une partie ou la totalité de l'eau du gaz est condensée et évacuée par une conduite 24. Les gaz dont la teneur en eau est ainsi réduite peuvent être introduits dans un second refroidisseur 22 dans lequel de l'eau de refroidissement maintenue à la température ambiante est introduite par une conduite 28 et évacuée par une conduite 29. Les gaz y sont refroidis à la température ambiante et toute humidité restante est condensée et éliminée. Les gaz ainsi déshydratés sont évacués par une conduite 26. L'eau condensée provenant du refroidisseur 22 est évacuée par une conduite 27.

Les gaz anhydres comprenant principalement de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique sont évacués du refroidisseur 22 par une conduite 26 et sont introduits dans une zone 23 contenant un solvant sélectif pour l'anhydride carbonique, par exemple de la méthanolamine, pour enlever l'anhydride carbonique des gaz anhydres. Le solvant contenant l'anhydride carbonique absorbé est évacué par une conduite 30 et est régénéré et réintroduit dans le laveur-éliminateur d'anhydride carbonique 23. Le gaz est évacué du laveur 23 par une conduite 31 et comprend principalement de l'hydrogène pur et de faibles quantités d'azote, suivant le gaz oxydant utilisé dans la zone de gazéification. De très faibles quantités de méthane peuvent être présentes en raison d'une combustion incomplète des hydrocarbures introduits dans la zone 2. Toutefois, le méthane non oxydé dans la zone 2 peut être oxydé dans la zone 1 en venant au contact du minerai hautement oxydé dans cette zone; par conséquent, les gaz de recyclage contiennent moins de 10 % environ de préférence moins de 5 % de méthane. La pression des gaz froids maintenus à une pression manométrique comprise entre 0,7 et 44,8 bars est augmentée par une pompe de compression 32 de 2,8 à 4,2 bars environ et, à cause de la compression, leur température est légèrement augmentée et ils sont refoulés par la pompe dans la conduite 31 et soumis à un échange de chaleur indirect dans l'échangeur 21 avec les gaz effluents chauds de la zone 1 dans laquelle la température est portée de la température ambiante entre 260 et 371 °C.

Les gaz ainsi préchauffés sont admis par une conduite 31 et sont introduits dans un four appro-

prié 33 dans lequel la température est encore augmentée jusqu'à 871-1 204 °C. Habituellement, la température de l'hydrogène de recyclage est augmentée jusqu'à 110-333 °C au-dessus de la température de la zone réactionnelle 3, de sorte que la chaleur latente de l'hydrogène fournit une partie de la chaleur nécessaire pour effectuer la réaction de réduction endothermique dans la zone 3. La température régnant dans la zone 3 pour une réduction avantageuse à des pressions manométriques comprises entre 1,4 et 4,2 bars environ est maintenue entre 593 et 760 °C environ. Le fer contenu dans cette zone est réduit de l'état FeO à l'état Fe à 90 à 98 %. L'utilisation de l'hydrogène sensiblement pur comme agent réducteur dans cette zone fournit le gaz ayant le pouvoir réducteur le plus élevé là où il est le plus nécessaire. Le rapport de l'eau à l'hydrogène dans cette zone est inférieur de 0,32 à 0,47. L'hydrogène introduit dans cette zone est sensiblement anhydre, mais de l'eau est produite comme produit d'oxydation de la réaction de réduction. La concentration de l'azote dans les gaz introduits dans la zone 3 où l'on utilise de l'air enrichi en oxygène pour brûler le combustible hydrocarboné dans la zone 2 est comprise entre 10 et 30 % en volume. Un pourcentage estimé ou rendement de la réduction par passe dans cette zone est de 50 % environ du rendement théorique. Le fer réduit dans cette zone se déverse dans une colonne descendante 39 est évacué de la zone réactionnelle pour être emmagasiné ou soumis à un autre traitement.

D'après la description ci-dessus, il est évident que plusieurs des inconvénients fondamentaux de la réduction directe du minerai de fer ont été éliminés. Une quantité de chaleur suffisante est appliquée à chacune des trois zones et la quantité de chaleur nécessaire dans une zone particulière peut être réglée avec précision. Le problème posé par la carbonisation catastrophique pendant le chauffage du gaz de recyclage a été résolu en introduisant de l'hydrogène pur dans la zone 3 et pendant le refroidissement, en refroidissant les gaz de recyclage dans la zone 1, en les mettant en contact avec un minerai fortement oxydé qui réduit la tendance qu'a le carbone à se déposer et à se rassembler dans la zone. Le procédé décrit ci-dessus représente un minimum d'investissement d'équipement et d'installation fixes, en ce sens que deux des zones jouent deux ou trois rôles, en réduisant ainsi le prix de l'équipement nécessaire. Le prix du gaz réducteur est sensiblement réduit par le recyclage des gaz réducteurs non transformés.

L'invention est encore illustrée par l'exemple suivant. On préchauffe un gaz naturel à raison de 2 379 m<sup>3</sup> par jour à 482 °C et on le fait réagir à une pression manométrique de 5,6 bars environ et à une température de 843 °C avec 6 796 m<sup>3</sup>

par jour d'air qui est préchauffé à 649 °C environ pour produire 12 743 m<sup>3</sup> par jour de gaz de synthèse comprenant d'une façon prédominante de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone à un rapport volumétrique de l'oxyde de carbone à l'hydrogène de 0,5. L'oxyde de carbone et l'hydrogène du gaz réagissent avec du minerai de fer préalablement chauffé à une température de 843 °C pour réduire le minerai de fer en FeO. Les gaz d'échappement de cette zone présentent un rapport de l'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone de 0,23 environ et un rapport de l'eau à l'hydrogène de 0,21 environ.

On met les gaz effluents en contact à contre-courant dans un lit fluidisé avec du minerai de fer froid, le minerai de fer étant préalablement chauffé à une température de 371 °C et étant séché, et l'oxyde de carbone et l'eau des gaz introduits dans la zone de préchauffage étant transformés en anhydride carbonique et en hydrogène. Cette action se produit à une température de 371 °C environ. La transformation par déplacement de l'équilibre eau-gaz se produisant dans cette zone transforme de 90 à 95 % l'oxyde de carbone présent en anhydride carbonique par réaction avec l'eau qui est transformée en H<sub>2</sub>, en fournissant une quantité équimolaire d'hydrogène. La teneur en oxyde de carbone des gaz effluents de cette zone est de 1,5 % en volume. Ces gaz sont refroidis et traités d'une façon appropriée pour éliminer l'anhydride carbonique et l'eau et on obtient de l'hydrogène gazeux anhydre exempt d'anhydride carbonique. La composition de ce gaz est la suivante : 83 % d'hydrogène; 14 % d'azote; 1 % de méthane; 2 % d'autres substances. Ce gaz est maintenu à une pression manométrique de 45,5 bars et est comprimé par une pompe appropriée jusqu'à une pression manométrique de 8,4 bars environ et est chauffé de la température ambiante jusqu'à 871 °C environ, ce qui correspond à 167 °C de plus que la température de réduction dans la zone de réduction de FeO à Fe qui est maintenu à une température de 704 °C environ. L'hydrogène ainsi chauffé fournit la chaleur pour la réaction endothermique réalisée dans cette zone et réduit le FeO en Fe et transforme une partie de l'hydrogène en eau. Le produit chaud contenant environ 85 % du fer sous forme métallique est enlevé de la zone de réduction par l'hydrogène et est traité d'une façon appropriée pour le rendre non pyrophorique et est emmagasiné en vue d'une application ultérieure.

Dans la zone de gazéification dans laquelle le gaz de synthèse est produit et la réduction est amorcée, le rapport atomique de l'oxygène du gaz contenant de l'oxygène au carbone du méthane est de 1,0 environ. Suivant le présent procédé, les gaz de synthèse produits dans la zone de gazéi-

fication peuvent être recyclés jusqu'à épuisement, en effectuant périodiquement une vidange de 10 % en volume pour maintenir la concentration d'azote entre 10 et 30 %.

#### RÉSUMÉ

Procédé de réduction échelonnée d'un minerai de fer dans lequel on fluidise des oxydes de fer à l'aide de gaz ascendants, on les réduit, on traite l'effluent du procédé en éliminant l'eau et l'anhydride carbonique pour régénérer le pouvoir réducteur des gaz effluents et dans lequel on évacue un fer réduit à partir d'un stade final, procédé caractérisé par les points séparément ou en combinaisons :

1° On introduit un combustible carboné et de l'oxygène dans un étage intermédiaire, on fait brûler le combustible et on réduit le minerai de fer oxydé en oxyde ferreux à une température comprise entre 649 et 982 °C pour obtenir un effluent qui comprend de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'eau, on évacue l'effluent chauffé et l'admet dans un étage précédent contigu contenant de l'oxyde ferrique, on préchauffe et réduit partiellement l'oxyde ferrique, tout en maintenant une température comprise entre 316 et 482 °C dans ledit étage pour transformer l'eau en hydrogène;

2° On conduit le stade de préchauffage et de réduction partielle dans plusieurs étages de préchauffage, de préférence jusqu'à sept étages de préchauffage;

3° L'admission d'un combustible carboné et de l'oxygène dans un étage intermédiaire consiste à injecter un combustible hydrocarboné et un gaz contenant de l'oxygène dans ledit étage intermédiaire;

4° On ajoute de la vapeur d'eau provenant d'une source extérieure directement dans l'étage précédent pour fournir une quantité supplémentaire d'humidité pour la transformer en hydrogène;

5° Pour réduire un minerai de fer oxydé en fer métallique, on prévoit une série de zones réactionnelles contenant du minerai de fer fluidisé, le minerai passant successivement d'une zone réactionnelle dans une autre et étant réduit simultanément et consécutivement de l'état d'oxyde ferrique en fer sensiblement métallique par contact à contre-courant avec des gaz réducteurs, lesdites zones comprenant une zone initiale de préchauffage et de transformation contenant de l'oxyde ferrique, une zone intermédiaire de gazéification et de réduction dans laquelle le minerai partiellement réduit est encore réduit et une zone adjacente de réduction du fer ferreux, ledit procédé consiste à injecter un combustible hydrocarboné et un gaz contenant de l'oxygène dans la zone de gazéification et de réduction contenant des oxydes de fer fluidisés et

préchauffés pour craquer et partiellement oxyder l'hydrocarbure et former un effluent gazeux comprenant essentiellement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et à réduire simultanément les oxydes de fer en oxyde ferreux et en de faibles quantités de fer métallique avec formation d'un effluent supplémentaire contenant de l'eau et de l'anhydride carbonique, tout en maintenant une température comprise entre 649 et 982 °C, de préférence entre 816 et 927 °C dans cette zone, à évacuer l'oxyde ferreux de la zone de gazéification et de réduction pour le faire passer dans la zone de réduction du fer ferreux, à admettre le gaz effluent chaud de la zone de gazéification et de réduction dans la zone de préchauffage et de conversion pour réduire partiellement l'oxyde ferrique et transformer l'oxyde de carbone et l'eau en excès de gaz réactionnel comprenant essentiellement de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène pour préchauffer le minerai de fer et maintenir une température comprise entre 316 et 482 °C, de préférence entre 371 et 427 °C, dans cette zone, à évacuer les oxydes partiellement réduits de la zone de préchauffage et de conversion pour les faire passer dans la zone de gazéification et de réduction, à évacuer les gaz réactionnels de la zone de préchauffage et de conversion, à séparer l'anhydride carbonique et l'eau pour former un gaz résiduel comprenant essentiellement de l'hydrogène, à faire passer l'hydrogène gazeux résiduel dans la zone de réduction de l'oxyde ferreux et à y mettre en contact l'oxygène et l'oxyde ferreux, tout en maintenant une température comprise entre 482 et 871 °C, de préférence entre 593 et 760 °C, pour réduire efficacement l'oxyde ferreux en fer sensiblement métallique, et à faire passer les gaz engendrés dans la zone de réduction de l'oxyde ferreux dans la zone de gazéification et de réduction;

6° On récupère le minerai de fer avec une métallisation comprise entre 50 et 99 %;

7° Les gaz effluents de la zone de gazéification et de réduction présentent un rapport de l'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone inférieur de 1,5 à 5,25 et un rapport de l'eau à l'hydrogène inférieur de 0,9 à 9,0;

8° Le gaz effluent de la zone de réduction de l'oxyde ferreux présente un rapport de l'eau à l'hydrogène inférieur de 0,19 à 0,56;

9° Le gaz effluent de la zone de gazéification et de réduction est introduit dans la zone de préchauffage et de conversion avec de la vapeur d'eau.

Société dite : ESSO RESEARCH  
AND ENGINEERING COMPANY

Par procuration :

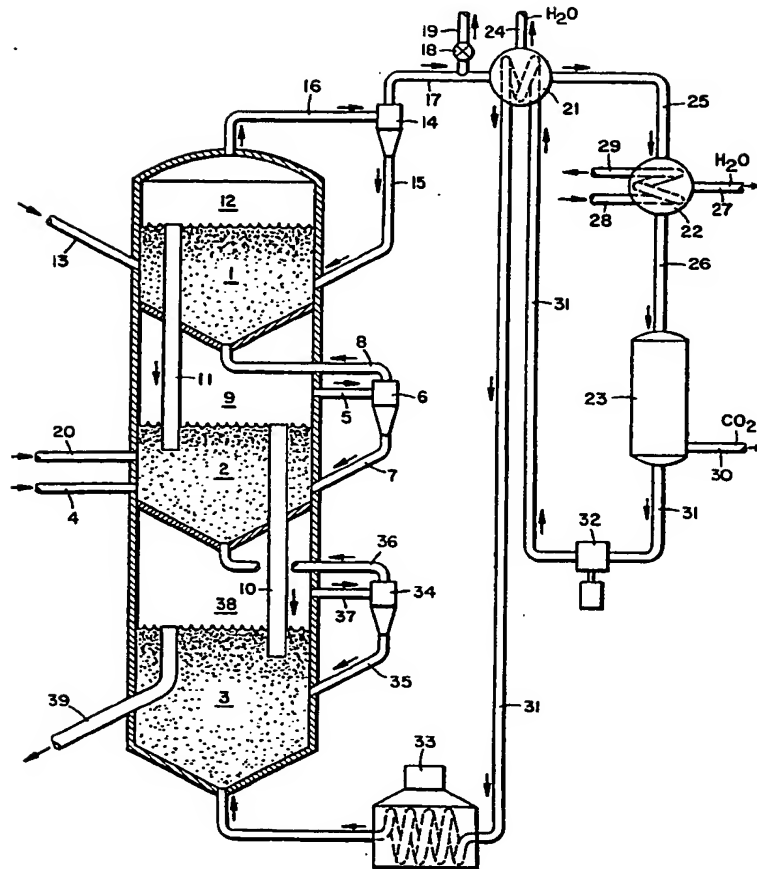
SIMONNOT, RINUY, SIMONNOT, SANTARELLI

N° 1.535.033

Société dite :

Pl. unique

Esso Research and Engineering Company



BEST AVAILABLE COPY